

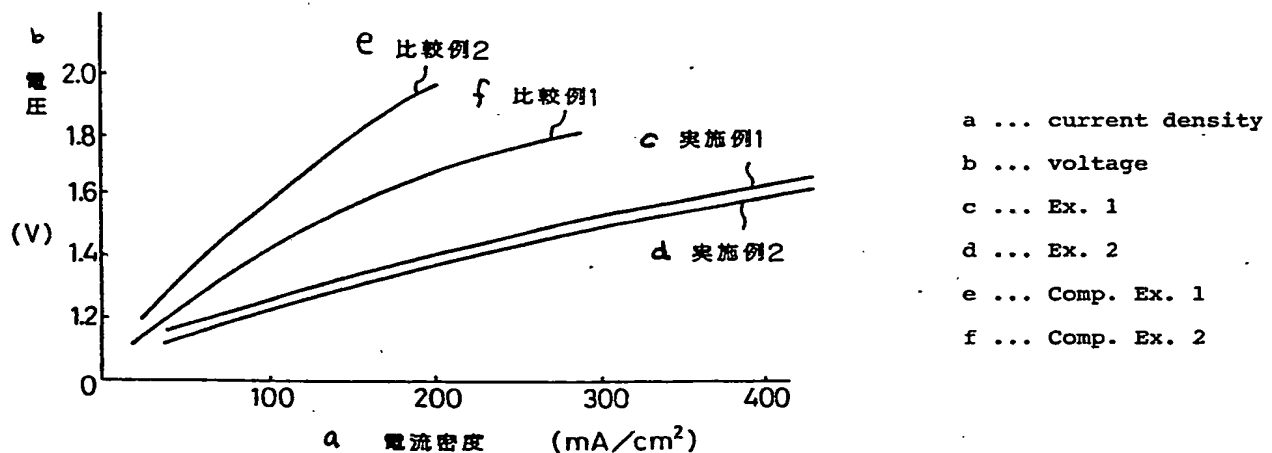


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類5 C25B 11/03, 11/04, H01M 4/86</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 91/14021</p> <p>(43) 国際公開日 1991年9月19日 (19. 09. 1991)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00327 (22) 国際出願日 1990年3月13日 (13. 03. 90)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ジャパンゴアテックス株式会社 (JAPAN GORE-TEX INC.) [JP/JP] 〒156 東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加藤 博 (KATO, Hiroshi) [JP/JP] 〒709-02 岡山県和気郡吉永町南方123番地 ジャパンゴアテックス株式会社 岡山工場内 Okayama, (JP) 鳥養栄一 (TORIKAI, Eiichi) [JP/JP] 〒581 大阪府八尾市東久宝寺3丁目9番20号 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		

(54) Title: SHEET ELECTRODE MATERIAL CONTAINING ION EXCHANGE RESIN, COMPOSITE MATERIAL THEREOF, AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 イオン交換樹脂含有シート状電極材料、その複合材料並びにその製造方法



(57) Abstract

This invention relates to a sheet electrode material containing an ion exchange resin, which is composed of: a base sheet having a number of interconnected pores and containing a binder comprising a fluoropolymer and a powdery, electrochemically functioning material dispersed therein, and a material containing an ion exchange resin, comprising an ion exchange resin alone or a mixture thereof with a metal. Said material containing an ion exchange resin is continuously distributed into the aforementioned pores through the surface of the base sheet.

(57) 要約

フッ素含有重合体からなるバインダーと、その中に分散されている電気化学的機能性材料粉末とを含んでなり、かつ、多数の連続気孔を有するシート状基体と、

イオン交換樹脂単独、または、イオン交換樹脂と金属との混合物からなるイオン交換樹脂含有材料と、
から構成され、

前記イオン交換樹脂含有材料が、前記シート状基体の一面から、前記連続気孔内に連続して分布している、イオン交換樹脂含有シート状電極材料。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

イオン交換樹脂含有シート状電極材料、
その複合材料並びにその製造方法技術分野

本発明は、イオン交換樹脂含有シート状電極材料、その複合材料および、その製造方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、三次元的電気化学反応表面を有し、機械的強度の高いイオン交換樹脂含有シート状電極材料、その複合材料、およびその製造方法に関するものである。

背景技術

一般に電気化学セルにおける電気化学反応は、電極と電解質との界面で発生するものであり、従って、この電気化学セルの電流・電圧特性は、電極と電解質との接触面積により大きく左右される。特に、イオン交換樹脂膜を固体電解質として使用する電解法の場合には、電極と電解質との接触面積が、水溶液電解法の場合にくらべて小さくなるという問題点を有している。

特開昭55-38934号には、イオン交換樹脂膜と、その一面に、無電解メッキ法により形成された電極触媒金属層とからなる電極材料が開示されているが、この場合、電極と電解質との接触が、二次元的（平面的）であるため、両者の接触面積の一層の増加が望まれていた。

特開昭61-67786号、61-67788号、61-67790号、および61-87887号などには、例えば、パーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂膜の片面又は両面に電極触媒粉末とイオン交換樹脂とを含む樹脂層を合体させた電極材料などが開示されている。しかしながら、これらの電極材料においては、イオン交換樹脂粉末が、電極材料全体にわたって分布しており、イオン交換樹脂は親水性であるため、電極材料全体が親水性、すなわち、水に濡れやすいものになる。このような親水性電極材料から燃料電池、および酸素分離装置などのガス拡散電極を構成すると、電極表面が容易に濡れてしまうため、装置に対するガスの供給に支障を生じ性能が低下するという不都合を生ずる。

このような不都合を解消するため、特開昭61-67787号、および61-67789号などにおいては、上記イオン交換樹脂含有電極材料の外側に、イオン交換樹脂を含まない疎水性樹脂例えばパーフルオロカーボン樹脂をマトリックスとする被覆層を積層することを提案しているが、このような電極材料には、構造が複雑であり、かつ高価であるなどの欠点がある。

更に、上記の電極材料においては、イオン交換樹脂粉末が電極材料中に分散されているため、イオン交換樹脂粉末相互の接触が十分でなく、従って、電極中における水素イオン (H^+) の移動が不十分となって、電極の効果が低いという問題点を生ずる。このような問題点を解消するためには、イオン交換樹脂粉末の混合比率を一層高くする必要があるが、このようにすると、当然得られる電極材料の親水性が一層高

くなるという不都合を生ずるばかりでなく、場合によっては、電極触媒がイオン交換樹脂により被覆されてしまって触媒作用を発揮できなくなるなどの不都合を生ずることもある。

特開昭61-295387号および61-295388号には、イオン交換樹脂膜と、その片面又は両面上に形成されたイオン交換樹脂と電極金属との混合物の薄膜層とからなる電極材料が開示されている。しかし、これらの電極材料においては、前記薄膜層の形成のために有機溶媒、又は有機溶媒と水との混合溶媒を使用する必要があり、この溶媒によってイオン交換樹脂膜が著るしく膨潤し、これを乾燥するとはげしく収縮するため、この膜にクラックを生ずるという不都合があり、また、イオン交換樹脂膜に、イオン交換樹脂-金属混合物薄膜の強固な接合には、かなりの加熱加圧を要し、このため、得られる電極材料が押しつぶされて、実質的に有効な電極-電解質界面の接触面積がかなり小さくなってしまいうという不都合を生ずる。

更に、上記従来の電極層は、自己保持性を持たないか、或は持っていても極めて低いため、これをイオン交換樹脂膜に接合するためにはかなりの加熱、加圧を施す必要があり、このためしばしばイオン交換樹脂膜を損傷して、得られる電極材料の性能を低下したり、或は使用不能にするなどの問題を生じている。

発明の開示

従って、本発明の目的は、電解質と電極との有効接触面積

が大きく、ガス拡散電極としても有効に使用可能であって、しかも電解質膜を損傷することなく容易に製造可能な、イオン交換樹脂含有シート状電極材料、その複合体、およびその製造方法を提供することにある。

本発明のその他の目的及び利点は以下の記述から明らかな通りである。

本発明に従えば、フッ素含有重合体からなるバインダーと、その中に分散されている電気化学的機能性材料粉末とを含んでなり、かつ、多数の連続気孔を有するシート状基体と、イオン交換樹脂単独、または、イオン交換樹脂と金属との混合物からなるイオン交換樹脂含有材料と、から構成され、前記イオン交換樹脂含有材料が、前記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布しているイオン交換樹脂含有シート状電極材料が提供される。

本発明に従えば、また、フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から、多数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂含有溶液と接触させて、この溶液を前記一面から前記シート状基体の連続気孔中に浸透含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、それによって前記イオン交換樹脂を、前記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布せしめる、ことを含むイオン交換樹脂含有シート状電極材料の製造方法が提供される。

本発明に従えば、更に、フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から、多

数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂と金属化合物とを有する溶液に接触させて、この溶液を前記一面から前記シート状基体の連続気孔中に浸透含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、更に、前記金属化合物に対する還元処理を施し、それによって、前記イオン交換樹脂と金属との混合物を、前記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布せしめることを含むイオン交換樹脂含有シート状電極材料の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

本発明は、添付図面を参照した以下の説明で一層良好に理解されるであろう。

第1図、第2図、第3図および第4図は、それぞれ、本発明のシート状電極材料を用いて得られる電解装置および比較電解装置の電流－電圧特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

上記シート状電極材料は、そのシート状基体の一面上に、前記イオン交換樹脂含有材料により形成された無孔性薄膜を有し、前記シート状基体の他面上には、前記イオン交換樹脂含有材料が実質的に存在しないものであってもよい。

更に、上述のシート状電極材料は、そのイオン交換樹脂含有材料の分布している一面上に、パーフルオロカーボン含有イオン交換樹脂膜層を結着して、イオン交換樹脂含有シート

状電極／パーフルオロカーボン含有イオン交換樹脂膜複合材料を形成していてもよい。

本発明の電極材料のシート状基体は、フッ素含有重合体からなるバインダーと、その中に分散結着されている電気化学的機能材料粉末との混合物から形成されたものである。

フッ素含有重合体バインダーは、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体 (FEP)、トリフルオロクロロエチレン重合体 (CPTFE)、およびテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ETFE) などから選ばれた少なくとも1種からなるものであって、特にPTFEからなるものが好ましい。

電気化学的機能材料粉末は、例えば、炭素粉末、例えばグラファイト、カーボンブラック、および活性炭の粉末、これら炭素粉末に触媒能を有する金属、例えば、白金族金属の少なくとも1種を担持せしめたもの、触媒能を有する金属の粉末（例えば白金黒、パラジウム黒など）、金属酸化物（例えば、 RuO_2 、 IrO_2 、 PbO_2 など）の粉末などから選ばれた1種以上を含むものである。

本発明のシート状基体における電気化学的機能材料粉末と、フッ素含有重合体バインダーとの配合比率は、製造すべき電極材料の用途および所望特性により変化するが一般には、電気化学的機能性材料粉末20～98重量部に対し、フッ素含有重合体バインダー2～80重量部であることが好ましく、目的電

極材料が親水性の高いことを要求されるときは、電気化学的機能性材料粉末の含有率を増大し、目的電極材料が疎水性であることを要求されるときは、バインダーの含有率を高くすればよい。バインダー—機能性材料混合物 100重量に対しバインダー含有率が2重量部未満のときは、得られるシート状基体の機械的強度が不十分になり、また80重量部より高いときは、得られる電極材料の電気化学的機能が不満足なものとなる。一般に本発明に用いられるシート状基体は、50～400 μ mの厚さを有することが好ましい。

本発明の電極材料において、イオン交換樹脂単独から、または、イオン交換樹脂と金属、特に触媒能を有する金属との混合物からなるイオン交換樹脂含有材料がシート状基体の一面から連続気孔内に連続して分布している。イオン交換樹脂含有材料の分布量は、シート状基体の一面から他面に向って、勾配を有する分布をなしていてもよく、例えば、一面側から他面側に向って次第に分布量が低下するように分布していてもよい。

本発明の電極材料に用いられるイオン交換樹脂は、固体電解質として機能するものであって、例えば、フッ素含有炭化水素を主鎖の主成分とし、これにカチオン交換基が結合したもの、例えば、テトラフルオロエチレンとスルホニルフルオリドビニルエーテルとの共重合体などを用いることが好ましい。

また、固体電解質含有材料中の金属、特に触媒能を有する金属は、例えば白金、イリジウム、パラジウム、ロジウムな

どの少なくとも1種からなるものであることが好ましい。イオン交換樹脂含有材料中の金属の含有量は、一般に、イオン交換樹脂重量に対し、50%以下である。

本発明の電極材料においてシート状基体の一面上にイオン交換樹脂含有材料から形成された無孔性薄膜が形成されており、シート状基体の他の面上には、イオン交換樹脂含有材料が実質的に存在しないこと、すなわち、全く存在しないか、存在しても極めて少量であることが好ましい。

このような無孔性イオン交換樹脂含有材料層の形成は、電極材料と固体電解質としてのパーフルオロイオン交換樹脂との接触特性を向上させるのに有効である。また、実質的にイオン交換樹脂含有材料が存在しない面は、ガス供給経路として、また液透過経路として、更にイオン交換樹脂含有材料膜と供電体（給電体）との間のクッション材として有効なものである。

本発明の電極材料は、そのイオン交換樹脂含有材料の分布している一面上に、パーフルオロ炭化水素含有イオン交換樹脂膜を積層結着して、電極複合材料とされてもよい。このような複合材料は、オーム損失を、減少させ、かつ取り扱い性が良好になるなどの長所を有するものである。

本発明のイオン交換樹脂含有シート状電極材料を製造するための方法は、フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から多数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂含有溶液と接触させて、この溶液を前記一面

から前記シート状基体中に、浸透含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、それによって、前記イオン交換樹脂を、前記シート状基体一面から前記連続気孔内に連続して分布・固定せしめる、ことを特徴とするものである。

また、本発明のイオン交換樹脂含有シート状電極材料を製造するための他の方法は、フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から多数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂と金属化合物とを含有する溶液に接触させて、この溶液を前記一面から前記シート状基体中に、含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、更に、前記金属化合物に対する還元処理を施し、それによって、前記イオン交換樹脂と金属との混合物を、前記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布・固定させる、ことを特徴とするものである。

本発明方法において、シート状基体は、所定量の電気化学的機能性材料粉末と、フッ素含有重合体バインダーとを均一に混合し、この混合物をホットプレスして製造することができる。或は、上記混合物を液状潤滑剤と混合し、または混合せずに、加熱ロールにより圧延してシート状体としてもよい。上記のシート状基体製造方法において、シート状基体内の電気化学的機能性材料粉末粒子の間に自然に多数の連続気孔が形成されている。

本発明に用いられるシート状基体は、特公昭63-19979号記載の方法により、上記電気化学的機能性粉末とフッ素含有重

合体バインダーとの混合物に液状潤滑剤を添加して調製したペーストを、ロール圧延又は押出して製造したものであってもよい。このようなシート状基体は、機能的強度が高く、また、気孔率および孔径の制御が容易であり、このため本発明方法に好適なものである。

イオン交換樹脂含有材料が、イオン交換樹脂のみから成る場合、シート状基体の一面を、少なくとも1種のイオン交換樹脂の溶液に接触させ、シート状基体の連続気孔中に、前記溶液を、その接触面から浸透含浸させ、このようにして得られた含浸体を乾燥処理する。前記含浸処理によって、イオン交換樹脂溶液が、シート状基体の一面から連続気孔内に連続的に浸透拡散する。このとき、溶液の連続気孔内の分布量が前記一面からの距離が大きくなる程小さくなっていてもよい。つまり、イオン交換樹脂溶液の連続気孔内含浸量は、シート状基体の一面（溶液と接触面）から他面に向かって、減少する濃度勾配をなして分布していてもよい。このような含浸体に例えば乾燥処理、必要により更に熱処理を施せば、固化したイオン交換樹脂が、シート状基体の一面から連続気孔内に連続して分布し固定される。このとき、イオン交換樹脂が、シート状基体の一面から他面に向かって分布量が勾配をなして変化するように分布・固定されていてもよい。

イオン交換樹脂含有材料が、イオン交換樹脂と金属、特に電極触媒金属からなる場合、上記方法と同様に多数の連続気孔を有するシート状基体を作成し、このシート状基体の一面を、少なくとも1種のイオン交換樹脂と、少なくとも1種の

金属化合物とを含む溶液に接触させ、この溶液をシート状基体の一面から連続気孔中に連続的に浸透含浸させる。次にこのようにして得られた含浸体を例えば50～90℃の温度で乾燥し、必要により更に110～170℃の温度で熱処理する。次に、乾燥された、イオン交換樹脂—金属化合物混合物中の金属化合物に還元処理を施して、これを金属に還元する。これらの処理によりイオン交換樹脂含有材料がシート状基体の一面から連続気孔内に連続して分布して固定される。勿論連続気孔内のイオン交換樹脂含有材料の分布量は、シート状基体の一面から他面に向かって勾配をなしていてもよい。本発明方法において、イオン交換樹脂溶液は、イオン交換樹脂を、エタノール、又はエタノールと水との混合溶媒などの溶媒に溶解して調製する。この溶液のイオン交換樹脂濃度はこの溶液がシート状基体中に浸透し得る限り格別の制限はないが、一般に0.5～20重量%の範囲で用いられる。本発明方法に用いられる金属化合物は、対応金属に還元可能なものであって、例えば、クロロペンタアンミン白金、およびクロロペンタアンミンパラジウムなどから選ばれる。

一般に金属化合物は、還元して得られる金属が、イオン交換樹脂重量に対して、5～50%になるように用いられる。金属化合物の還元には還元剤として、水素、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジンなどが用いられ、還元処理は一般に15～180℃の温度において行われる。イオン交換樹脂溶液、又は、イオン交換樹脂—金属化合物混合物溶液を、シート状基体に浸透含浸するには、この溶液の所定量を、シート状基体の一

面に塗布して、連続気孔中に浸透させてもよいし、反対面側に減圧吸引処理を施しながら、シート状基体の一面から溶液を連続気孔中に吸い上げてよい。

本発明の電極材料にイオン交換膜を接合してもよく、或は、本発明の電極材料を多孔質カーボン又は多孔質チタンなどの多孔体給電体に接着し、これをイオン交換膜に押し当て、使用してもよく、或は、本発明の電極材料を、イオン交換膜に、多孔質給電体によって押し当てるだけで使用してもよい。上記膜体を互に接合するためには、100～200℃の温度で、1～200 kg/cm²の圧力で、加熱圧接することが必要である。

本発明方法において、シート状基体を、給電体又は集電体（例えば多孔質カーボン材料又はチタン材料）に接着した後、これにイオン交換樹脂含浸処理を施してもよい。

実施例

本発明を下記実施例により更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 1

10重量%の白金を担持したカーボンブラック35重量部と、F E P 粉末15重量部と、PTFE粉末50重量部との混合物に液状潤滑剤（ソルベントナフサ）120重量部を混合してペーストを調製し、このペーストを押出、圧延工程に供して、厚さ0.25 mmのシート状成形物とした。

このシート状成形物を 200℃に加熱して気孔率85%の多孔

性シート状基体を作成した。

濃度 5 % のパーフルオロスルホン酸樹脂のアルコール溶液をエタノールで希釈して濃度 3 重量 % の溶液を作成した。

上記シート状基体の一面上に、上記パーフルオロスルホン酸樹脂溶液を $20\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、溶液を、シート状基体の溶液塗布面から、その内部連続気孔内に浸透含浸させ、得られた含浸体を 120°C で乾燥し、電極シートを作成した。この電極シートの前記溶液塗布面側表面は、水滴に対し、 90° の接触角を示し、従って、水に濡れ、電極シート表面を垂直にしても、表面を濡らしている水は流下しなかった。しかし、電極シートの反対面においては水滴が、粒状で自由に移動し、すなわちこの反対面は水に濡れなかった。このことからこの電極シートの一面はイオン交換樹脂薄層により被覆されているがその反対面にはイオン交換樹脂が滲出していないことが確認された。

上記電極シートを、カソードとし、片面に白金メッキを施したイオン交換樹脂膜（商標：ナフィオン #117、デュポン社製、厚さ 0.2mm ）の前記白金メッキ面をアノードとし、更に白金メッキを施したエキスパンデットチタン膜を集電体として用い、電極シートのイオン交換樹脂薄層面を、前記イオン交換樹脂膜に向けて、前記集電体により押し当て、電解装置を組み立てた。

この電解装置のアノード側に純水を供給し、カソード側に空気を供給して酸素発生装置を構成した。この電解装置の電流－電圧特性を測定し、その結果を第 1 図に示す。また、上

記電解装置において、電極シートとイオン交換樹脂膜とに、
170℃、6 kg/cm²の加熱加圧を施して、これらを接合した。
得られた電解装置は、上記のものと同様の特性を示した。

比較例 1

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、本実施例 1 記載の
電極シートの代りに、白金ブラック粉末40重量部と、PTFE60
重量部からなるシートを用いた。

得られた電解装置の電流－電圧特性を第 1 図に示す。

比較例 2

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、シート状基体を、
それにイオン交換樹脂含浸処理を施すことなく電極シートと
して使用した。

得られた電解装置の電流－電圧特性を第 1 図に示す。

実施例 2

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、シート状基体に対
する含浸溶液として、パーフルオロスルホン酸樹脂（ナフ
ィオン）のアルコール溶液に、クロロペンタアンミン白金の
水溶液（白金濃度：2 mg/ml）を混合して得られたイオン交
換樹脂濃度 3 重量％、白金濃度 0.5 重量％の溶液を使用した。
また、含浸体を乾燥後、これに 150℃の温度における水素還
元処理を施し、上記白金アンミン錯体を白金に還元した。

得られた電解装置の電流－電圧特性を第 1 図に示す。

実施例 3

カーボンブラック75重量部、FEP 10重量部およびPTFE15重
量部の混合物から実施例 1 と同様の操作により厚さ 150 μ m、

気孔率80%の導電性・多孔質シート状基体を作成した。

別に、3重量%のイオン交換樹脂を含むエタノール溶液10 mlと、2重量%の白金を含むクロロペンタアンモニウム白金クロライドの水溶液3 mlとの混合溶液を調製した。

この混合溶液を、シート状基体の一面に20ml/m²の塗布量で塗布し、反対面に減圧処理を施して、混合溶液をシート状基体の連続気孔中に吸引して含浸した。この含浸体の前記塗布面に更に前記溶液を20ml/m²の塗布量で塗布し、表面層を形成し、この含浸体を50℃で乾燥し、水素気流中で120℃の温度に加熱し、白金化合物を白金に還元した。

得られた電極シートをカソードとし、これを厚さ200μmのイオン交換樹脂膜（商標：ナフィオン#117、デュポン社製）に密着させ、アノードとして上記イオン交換樹脂膜に無電解メッキ法により4mg/cm²の白金メッキを施したものをを用いて、電解装置を組み立てた。

この電解装置を用いて水電解を行った。この電解装置の電流－電圧特性を第2図に示す。

比較例 3

イオン交換樹脂膜（商標：ナフィオン#117、デュポン社製、厚さ200μm）の両面に、無電解メッキ法により4mg/cm²の白金メッキを施して得られた電解装置を用いて、実施例3と同様の水電解を行った。この電解装置の電流－電圧特性を第2図に示す。

実施例 4

複合体 A の作成

共凝集法により二酸化鉛 (PbO_2 、平均粒径: $5\ \mu\text{m}$) 95重量部、FEP 1重量部および PTFE 4重量部からなる共凝集混合物を調製し、これに押出、ロール圧延を施して厚さ $50\ \mu\text{m}$ の PbO_2 含有多孔性シート状基体を作成した。

上記シート状基体の一面に、イオン交換樹脂の 5重量%溶液 (溶媒: エタノール) を $20\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、実施例 1 と同様に処理して電極シートを作成した。

この電極シートを、その溶液塗布面を、イオン交換樹脂膜 (商標: ナフィオン #117) に向けて積層し、 80°C 、 $70\text{kg}/\text{cm}^2$ に加熱加圧して両者を接合して複合体 A とした。

複合体 B の作成

共凝集法により、10重量%の白金を担持しているカーボンブラック 35重量部、FEP 20重量部および PTFE 45重量部からなる共凝集混合物を作成し、この混合物からロール圧延法により厚さ $130\ \mu\text{m}$ の多孔性シート状基体を作成した。

このシート状基体を、フッ素樹脂により表面撥水処理された多層 SUS メッシュ (表面層: 65メッシュ) に、 350°C 、 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で加熱加圧して接合した。この接合体の、シート状基体表面に、実施例記載のものと同一のイオン交換樹脂-クロロペンタアンミン白金混合溶液を $20\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、接合体の SUS メッシュ側から減圧吸引して、混合溶液を、シート状基体の連続気孔内に吸引含浸した。更に、シート状基体表面に混合溶液を $20\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、

この含浸接合体を50℃で乾燥し、これに 120℃で水素還元処理を施して、白金を析出させた。複合体 B が得られた。

電解装置の作成

複合体 A の PbO_2 含有電極シートをアノードとし、複合体 B の電極シートをカソードとして電解装置を組み立てた。

この電解装置のアノード側に純水を供給し、カソード側に空気を供給して電解を行った。

このときの電流－電圧特性を第 3 図に示す。また、上記電解操作によりアノード側から、約 13% 濃度のオゾンを含む酸素が得られたが、カソード側において水素の発生はみられなかった。

比較例 4

実施例 4 と同様の操作を行った。但し、複合体 A、B におけるイオン交換樹脂含有溶液の含浸を行わなかった。

得られた電解装置の電流－電圧特性を第 3 図に示す。

実施例 5

共凝集法により、10重量%の白金を担持したカーボンブラック 40重量部、FEP 20重量部および PTFE 40重量部からなる共凝集混合物を作成し、これを析出、圧延して、厚さ 200 μm の多孔質シート状基体を作成した。

このシート状基体を、フッ素樹脂により表面撥水処理されたカーボンペーパーに、355℃、1 kg/cm² の条件で加熱加圧して接合した。

このようにして得られた複合体のシート状基体表面に、実施例 2 記載のものと同一のイオン交換樹脂－クロロペンタア

ソニン白金混合溶液を $20\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、複合体のカーボンペーパー側から減圧吸引して、混合溶液をシート状基体の連続気孔内に吸引含浸した。この含浸複合体を 50°C で乾燥し、これに、 120°C における水素還元を施して、白金を析出させて複合電極シートを作成した。

2枚の複合電極シートを、カーボンペーパーが外側に配置されるように積層し、両層の間にイオン交換樹脂膜（商標：ナフィオン#117、 $200\mu\text{m}$ ）を挿入し、3者を、 170°C 、 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ で加熱加圧して一体化した。

このようにして得られた、電解装置の一面側に加湿した水素ガスを供給し、他面側に空気を供給して、SPEタイプの燃料電池を構成し、これを作動させた。このときの電流-電圧特性を第4図に示す。

本発明の電極材料は下記の特徴を有するものである。

1. イオン交換樹脂が、シート状基体の連続気孔中に連続して分布し固定されているので、電極と電解質との連続接触面が、三次元的に形成され、従って水素イオン (H^+) の移動がスムーズに進行するので電気化学的反応が効率よく行われる。

2. シート状基体中のイオン交換樹脂の含浸量および分布を、所望に応じて設定製造することができる。

3. 電極材料の一面を、イオン交換樹脂の存在しない疎水性のものにして、これを燃料電池、酸素分離装置などのガス拡散電極などの用途に用いることができる。

4. 電極材料の一面を、イオン交換樹脂層で被覆して、親

水性を高め、これを水電解、食塩電解、塩酸電解などの用途に用いることができる。

5. シート状基体として高強度膜体（例えば、特公昭63-19979号の方法により作られたもの）を用いることにより、イオン交換樹脂膜や給電体と接合せずに、単に密着させるだけで十分な自己支持性が得られる。

6. イオン交換膜上に電極を形成する必要がなく、このため、電極材料の損傷がない。

7. イオン交換膜に加熱圧接しても、電極材料内の三次元的反応界面面積にほとんど減少を生じない。

8. 導電性シート状基体中に三次元的反応界面が形成されているため、給電（例えば酸素分離装置、水電解装置における）効率、および集電（例えば燃料電池における）効率が極めて高い。この効果は、イオン交換樹脂と金属との混合物をシート状基体の連続気孔中に分布させることにより特に高められる。

9. シート状基体は、溶媒により膨潤することがないので、イオン交換樹脂含有溶液の含浸工程が容易で、高性能電極材料が効率よく得られる。

請 求 の 範 囲

1. フッ素含有重合体からなるバインダーと、その中に分散されている電気化学的機能性材料粉末とを含んでなり、かつ、多数の連続気孔を有するシート状基体と、

イオン交換樹脂単独、または、イオン交換樹脂と金属との混合物からなるイオン交換樹脂含有材料と、

から構成され、

前記イオン交換樹脂含有材料が、前記シート状基体の一面から、前記連続気孔内に連続して分布している、イオン交換樹脂含有シート状電極材料。

2. 前記イオン交換樹脂含有材料が、前記シート状基体の一面上において、無孔性薄膜を形成し、他面上には実質的に存在していない、請求の範囲第1項記載のシート状電極材料。

3. 請求の範囲第1項または第2項記載のイオン交換樹脂含有シート状電極材料と、パーフルオロ炭化水素含有イオン交換樹脂膜層とからなり、この膜層が、前記シート状電極材料のイオン交換樹脂含有材料の分布している一面上に結着されている、イオン交換樹脂含有シート状電極複合材料。

4. フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から、多数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂含有溶液と接触させて、この溶液を前記一面から前記シート状基体の連続気孔中に浸透含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、それによって前記イオン交換樹脂を、前

記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布せしめる、ことを含むイオン交換樹脂含有シート状電極材料の製造方法。

5. フッ素含有重合体からなるバインダーと、電気化学的機能性材料粉末とを含む混合物から、多数の連続気孔を有するシート状基体を形成し、このシート状基体の一面を、イオン交換樹脂と金属化合物とを有する溶液に接触させて、この溶液を前記一面から前記シート状基体の連続気孔中に浸透含浸させ、この含浸体に乾燥処理を施し、更に、前記金属化合物に対する還元処理を施し、それによって、前記イオン交換樹脂と金属との混合物を、前記シート状基体の一面から前記連続気孔内に連続して分布せしめることを含むイオン交換樹脂含有シート状電極材料の製造方法。

$\frac{1}{2}$

Fig. 1

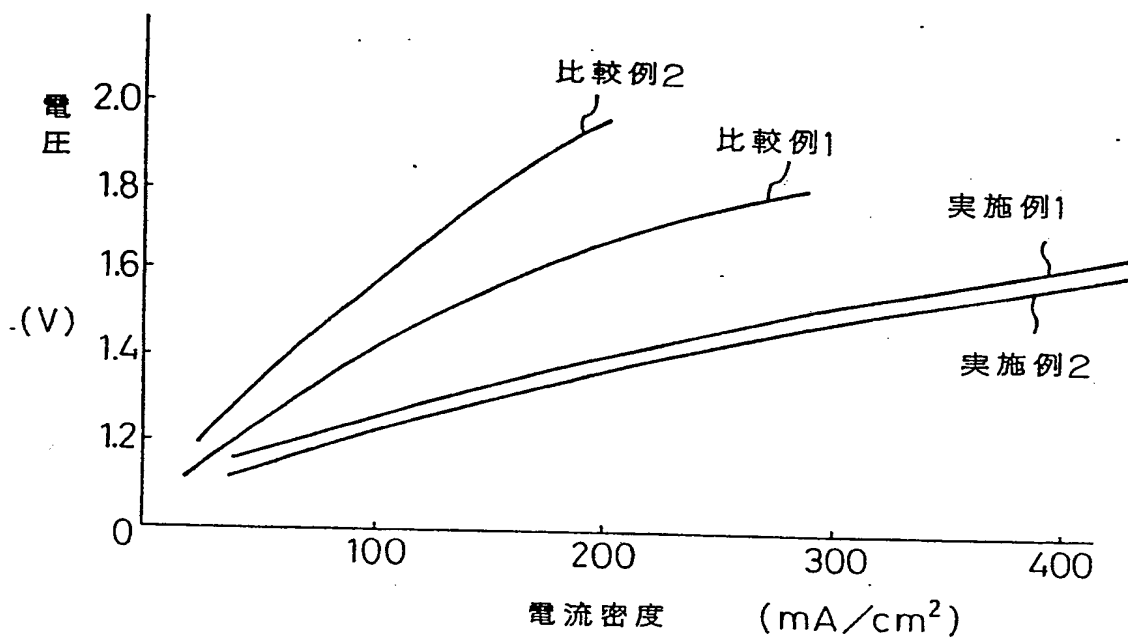
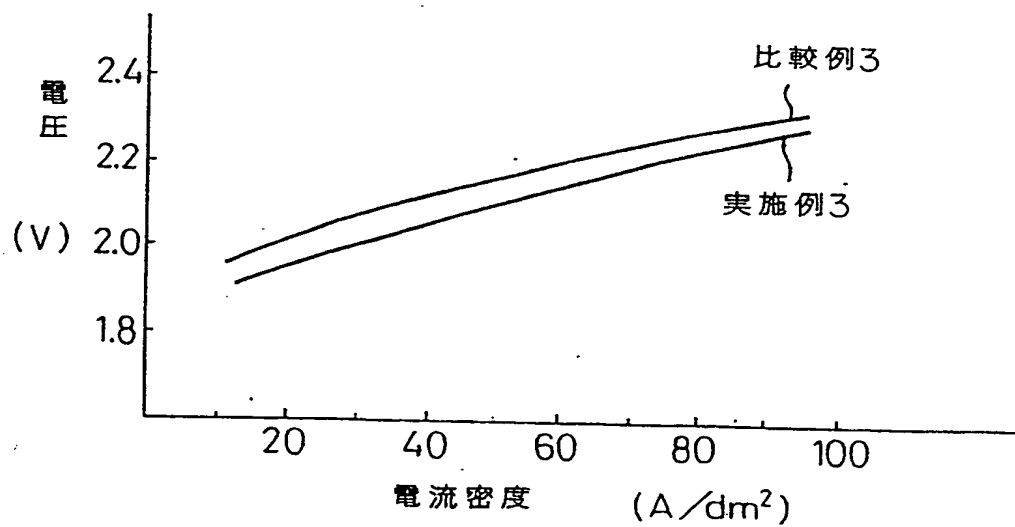


Fig. 2



$\frac{2}{2}$

Fig. 3

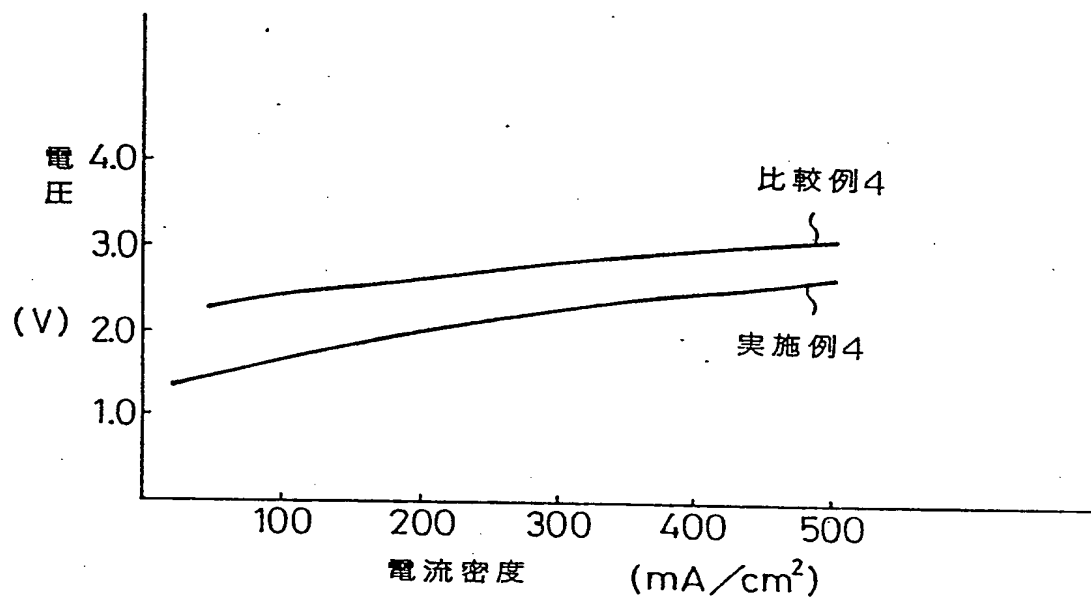
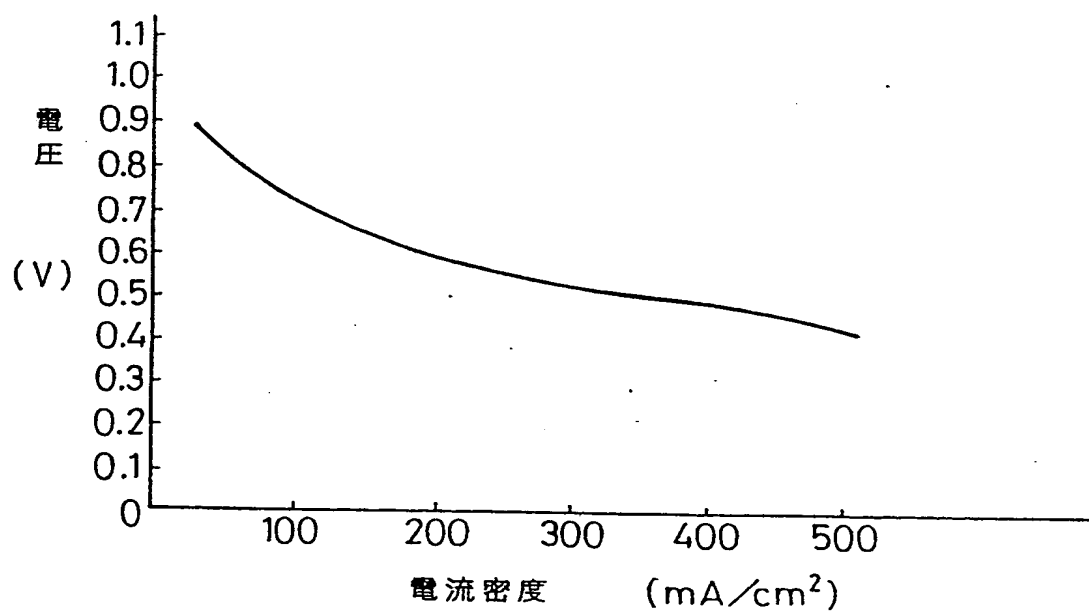


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00327

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵	C25B11/03, 11/04, H01M4/86	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C25B11/03, 11/04, 11/20, H01M4/86	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 64-62489 (The Dow Chemical Co.), 8 March 1989 (08. 03. 89), (Family: none)	1 - 5
A	JP, A, 61-295387 (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 26 December 1986 (26. 12. 86), (Family: none)	1 - 5
A	JP, A, 61-67786 (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 7 April 1986 (07. 04. 86), (Family: none)	1 - 5
A	JP, A, 59-166688 (B.B.C. A.G. Broun, Boveri & Cie.), 20 September 1984 (20. 09. 84), (Family: none)	1 - 5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
May 24, 1990 (24. 05. 90)		June 4, 1990 (04. 06. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 90/00327

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C25B11/03, 11/04, H01M4/86		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C25B11/03, 11/04, 11/20, H01M4/86	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 64-62489 (ザ ダウ ケミカル カンパニー), 8. 3月. 1989 (08. 03. 89), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 61-295387 (日本電池株式会社), 26. 12月. 1986 (26. 12. 86), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 61-67786 (日本電池株式会社), 7. 4月. 1986 (07. 04. 86), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 59-166688 (ベー・ベー・ツェー・アクチ エンゲゼルシャフト・ブラウン・ボヴェリ・ウント・コン パニー), 20. 9月. 1984 (20. 09. 84), (ファミリーなし)	1-5
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 05. 90	04. 06. 90	
国際調査機関	権限のある職員	4 K 6 9 2 6
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	酒 井 雅 英 ®